

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—58052

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 81/02  
67/00

識別記号

庁内整理番号  
6537—4 J  
6911—4 J

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物

高石市千代田 4—5—5

⑰ 特 願 昭57—167685

⑰ 発 明 者 古畑文弘

和泉市弥生町 2—13—2

⑱ 出 願 昭57(1982)9月28日

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号

⑲ 発 明 者 石川良一

高石市羽衣 3—2—3

⑲ 発 明 者 杉江敏典

⑲ 代 理 人 弁理士 高橋勝利

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリフェニレンスルフィド 90～40 重量部、

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂 10～60 重量部、(C) エポキシ樹脂 0.1～20 重量部 (上記 A 100 重量部に対して) および (D) 強化充填剤 0～300 重量部 (上記 A、B および C の合計 100 重量部に対して) を含めて成るポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリフェニレンスルフィド (以後、PPS と記す)、熱可塑性ポリエステル樹脂 (以後、ポリエステルと記す) およびエポキシ樹脂等からなる PPS 系樹脂組成物に関するものである。


PPS とポリエステルのブレンド組成物は数多く知られている。しかし、これら組成物のほとんどが相溶性が不十分であるため、曲げ強度、衝撃強度等の機械的強度の大幅な低下、成形品の表面状態の劣化等の問題点を有しており、ブレンド本来の目的を達しているとはいえないことが判明した。

本発明者らは鋭意検討の結果、PPS、ポリエステル及


びエポキシ樹脂からなる組成物が相溶性に優れ、かつ PPS の硬さが脆いという性質を改善すると共にポリエステルの耐熱性や加水分解性を改善する等ブレンドポリマー成分両者の特徴を発揮し、実用性の高い成形材料を提供し得ることを見出し本発明に至った。


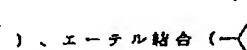
即ち、本発明は

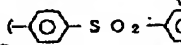
(A) PPS 90～40 重量部、(B) ポリエステル 10～60 重量部、(C) エポキシ樹脂 0.1～20 重量部 (上記 A 100 重量部に対して) および (D) 強化充填剤 0～300 重量部 (上記 A、B および C の合計 100 重量部に対して) を含めて成る相溶性の優れた PPS 系樹脂組成物を提供する。

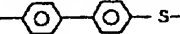
本発明に使用する PPS は一般式 -S- で示される構成単位を 70 モル% 以上含むものが好ましく、その量が 70 モル% 未満ではすぐれた特性の組成物は得難い。このポリマーの重合方法としては、p-ジクロロベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、p-クロルチオフェノールの自己重合などがあげられるが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で

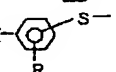
硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が適当である。この際に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加することは好ましい方法である。共重合成分

として30モル%未満であればメタ結合 ()、

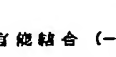
オルソ結合 ()、エーテル結合 ()、

スルホン結合 ()、

ビフェニル結合 ()、置換フェニルス

ルフィド結合 ()、ここでRはアルキル基、ニト

ロ基、フェニル基、アルコキシ基、カルボン酸基またはカ

ルボン酸の金属塩基を示す)、3官能結合 ()、

などを含有していてもポリマーの結晶性に大きく影響しない範囲でかまわないが好ましくは共重合成分は10モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスルフィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下がよい。

かかるPPSの具体的な製造法としては、例えば(1)ハロゲン置換芳香族化合物と硫化アルカリとの反応(米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号お

よび特公昭45-3368号参照)(2)チオフェノール類のアルカリ性炭素又は銅塩等の共存下における縮合反応(米国特許第3274165号、英国特許第1160660号参照)(3)芳香族化合物を塩化硫黄とのルイス酸性炭素共存下に於ける縮合反応(特公昭46-27255号、ベルギー特許第29437号参照)等が挙げられる。

本発明の主たる目的である組成物の相溶性をより良くするために、PPSは架橋密度の低いもの及び/又は非重合によって結晶性を低下させたものを使用することができる。しかしながら、架橋密度の低下及び/又は結晶性の低下はPPS本来の特性である耐熱性及び成形性及び剛性等を低下させる結果を招く場合があるので目的に応じて配慮しなくてはならない。

PPSは現在、フィリップス社から商品名ライトン<sup>®</sup>として市場に出せられている。ライトン<sup>®</sup>にはその架橋密度に応じてV-1、P-2、P-3、P-4、R-6のタイプがある。更に又、特開昭50-84698号、特開昭51-144495号により公知である高分子量PPSも使用できる。

一方、ポリエステルとしてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

ン酸、α,β-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノ、ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、キシリレングリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリブタジエンエーテルグリコール、同末端が水酸基である脂肪族ポリエステルオリゴマー等のグリコール類とから得られるポリエステルのごとであり、通常はフェノールと置換化エタンとの6対4なる重量比の混合溶媒中、30℃で測定した固有粘度(η)が0.3~1.5dl/gなる範囲のものが用いられる。

また、モノマー成分として、グリコール酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンのようなラクトン化合物あるいは熱可塑性を保持しうる範囲内でトリメチロールプロパン、トリメチロー

ルエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような多官能性エステル形成性成分を含んでいてもよい。

また、ジブロモテレフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラブロモフタル酸、ジクロロテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、1,4-ジメチロールテトラブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のような芳香族族に塩素や臭素の如きハロゲン化合物を置換基として有し、且つエステル形成性基を有するハロゲン化合物を共重合した熱可塑性ポリエステル樹脂も含まれる。

特に好ましいポリエステルとしては、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ(エチレン・ブチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレン・テトラメチレン・テレフタレート)、2,2-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)テトラブロモフェニル)プロパン共重合ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

又、PPSとポリエステルとの相溶性を改良するために必須成分であるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を2個以上含有するものであり、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAの代りにハロゲン

化ビスフェノール、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、エポキシ、ノボラック等のグリシジルエーテル系、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系、N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン系等々のグリシジリエポキシ樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化大豆油等の線状系及びビニルクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタジエン・ジオキサイド等の環状系の非グリシジリエポキシ樹脂が例示される。それらエポキシ樹脂は単独及び／又は2種以上の混合物として使用してもよい。又、エポキシ樹脂は一般のアミン類、酸無水物、フェノール類、多硫化物等の硬化剤と併用してもよい。

かかる硬化剤の使用量は通常の使用目的の場合よりも少な目が好ましく、多く使用すると本発明組成物の熔融流動性が著しく低下する場合がある。尚、硬化剤との併用効果としてはエポキシ樹脂添加によるブリード性や熱的性質等の低下を防止すること等が期待できる。

エポキシ樹脂の添加は、本発明の組成物を構成する他の原料（PPSおよびポリエステル）と共に同時に混合して使用してもよいが、エポキシ樹脂とPPS又はポリエステルを予め混練し、さらにポリエステル又はPPSを混合混練するのがエポキシ樹脂とPPS及び／又はポリエステルの反応の可能性を考慮した場合好ましい。又、PPSと

ポリエステルとを予め混練した後にエポキシ樹脂を添加してもよい。

PPSとポリエステルの混合割合はPPS90～40重量部に対してポリエステル10～60重量部であり、好ましくはPPS90～50重量部に対してポリエステル10～50重量部である。ポリエステルの割合が10重量部未満ではポリエステルの配合効果が少なく、60重量部を超えるとPPSの優れた熱的性質や剛性が失われるので好ましくない。又、エポキシ樹脂の添加量はPPS及びポリエステルの合計100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部である。かかる量が0.1重量部未満ではその効果が少なく、又20重量部を超えると剛性等のPPSの特性が失われたり、添加するエポキシ樹脂によっては成形品表面へのブリードや組成物熔融流動性を著しく低下させたりするので好ましくない。

本発明の組成物としては以上の各成分の他に、さらに下記の如き強化充填剤をも含めたもの、いわゆる強化樹脂組成物をも包含するものであり、かかる強化充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム、アスベスト、炭化ケイ素、セラミック繊維、金属繊維、酸化ケイ素などの繊維状強化剤；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイ

ト、ゼオライト、マイカ、雲母、ネフエリンシナイト、タルク、アタルバジュイト、ウオラストナイト、PMF、フェライト、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二酸化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパール、石英、石英ガラスなどの無機系、アラミド繊維などの有機系の強化充填剤を挙げることができる。それら充填剤の添加量は樹脂成分（PPS、ポリエステルおよびエポキシ樹脂の合計）100重量部に対して、通常1～300重量部であり、好ましくは5～200重量部である。かかる添加量が300重量部を超えると組成物の熔融流動性が悪くなり成形品の外観が損なわれる等の問題がある。

本発明組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で下記の如き熱可塑性樹脂を混合して使用できる。その熱可塑性樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、α-メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルなどのビニル単体の単独重合体又は共重合体、ポリウレタン系高分子、ポリアミド系高分子、ポリエステルエラストマー、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリ

サルホン、ポリアリールサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリーレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリアリーレエーテル等の単独重合体、共重合体、又はブロック及びグラフト重合体を挙げることができる。他に少量の阻燃剤、カップリング剤、着色剤、増粘剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助燃剤を添加してもよい。

本発明において前記発明の組成物の調製は種々の公知の方法で可能である。例えば、原料を予めタンブラー又はヘンシェルミキサーのような混合機で均一に混合した後、一軸又は二軸の押出機等へ供給して熔融混練した後、ペレットとして調製する方法がある。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1～2、比較例1～2

PPS（ライオン®V-1又はライオン®R-6：フィリップス社製）とポリブチレンテレフタレート樹脂（以後、PBTと略す、ノバドウル5010：三愛化成工業）及びエポキシ樹脂（エピクロンN-695：大日本インキ化学工業）を表-1に示した割合で混合した。次いでシリンドラ造

300℃で押出混練を行いペレットを得た。性能評価を行うため射出成形機（シリンダー温度290℃、金型温度100℃）でテストピースを成形した。但し、比較例2の配合では組成物の熔融粘度が著しく低下して非常に悪いものであり、テストピースの成形は不可能であった。

物性評価の結果を表-1にまとめて示す。

表 - 1

配 合	単 位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
PPS(ライオン®V-1)	重量部	60	45	60	—
PPS(ライオン®R-6)	"	—	—	—	60
エポキシ樹脂	"	10	10	—	—
PBT	"	30	45	40	40
成形品外観評価(注1)		○	○	—	×
熱変形温度	℃	95	90	—	98
曲げ強度	kg/cm <sup>2</sup>	830	790	—	720
加水水蒸気試験(PCT)後の曲げ強度(注2)	kg/cm <sup>2</sup>	810	740	—	320

(注1) 外観評価基準： ○：相溶性良く、外観良好

×：パール状光沢を呈し、相溶性不良

(注2) 加水水蒸気： 123℃/50時間放置

表-1及び表-2に示された結果から明らかなように本発明によって得られた組成物は相溶性が良く、優れた外観を呈し、熱変形温度、曲げ強度、衝撃強度及びPCTでの加水分解性等の物性に優れた結果を示す。

一方、本発明の範囲外の比較例は相溶性、熱変形温度、曲げ強度及び加水分解性が著しく劣り全く実用に供せるものでなかった。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

実施例3～5、比較例3

PPS、PBT及びガラス繊維（グラスロンCS03MA 497：旭ガラス製）を表-2に示す割合で混合した。次いでシリンダー温度320℃で押出混練を行いペレットを得た。性能評価を行うため射出成形機（シリンダー温度300℃、金型温度100℃）でテストピースを成形した。物性評価の結果を表-2にまとめて示す。

表 - 2

配 合	単 位	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3
PPS(ライオン®V-1)	重量部	38	27	38	—
PPS(ライオン®R-6)	"	—	—	—	32
エポキシ樹脂	"	6	6	6	—
PBT	"	16	27	—	28
ガラス繊維	"	40	40	40	40
成形品外観評価(注1)		○	○	○	×
曲げ強度	kg/cm <sup>2</sup>	1920	1880	1880	1740
アイゾット衝撃値(ノッチ付)	kg·cm/cm	8.6	8.3	8.8	5.7
PCT後の曲げ強度(注2)	kg/cm <sup>2</sup>	1720	1530	1530	870

(注1) 外観評価基準： ○：相溶性良く、外観良好

×：相分離を呈し、相溶性不良

(注2) 加水水蒸気： 123℃/50時間放置

手 続 補 正 書

昭和58年 6月24日

特許庁長官 若 杉 和 央 殿

# 1. 事件の表示

昭和57年特許願第167605号

# 2. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物

# 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

# 4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8016) 弁護士 高 橋 勝 利

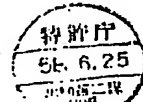
# 5. 補正の対象

明細書の発明の群欄の発明の欄

# 6. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第2行の

「エポキシ、ノボラック等」を



- 「エポキシノボラック等」に訂正する。
- (2) 同書第11頁第3行の  
「比較例2」を「比較例1」に訂正する。
- (3) 同書第11頁表-1中の比較例2の熱変形温度の  
欄の「98」を「88」に訂正する。
- (4) 同書第12頁第2行の  
「PBT及びガラス繊維」を  
「PBT、エポキシ樹脂及びガラス繊維」に訂正  
する。

(以 上)